

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-283076

(43)Date of publication of application : 29.10.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 04-090529

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1992

(72)Inventor : NITTA YOSHIKI
HARAGUCHI KAZUNORI
KOBAYASHI SHIGEO
OKAMURA KAZUHIRO

(30)Priority

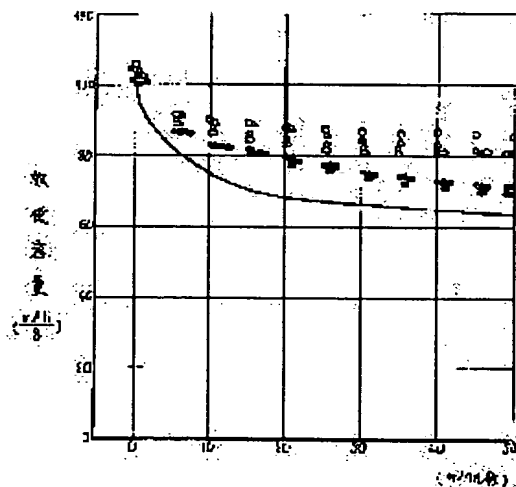
Priority number : 04 22291 Priority date : 07.02.1992 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the nonaqueous electrolyte secondary battery having the excellent cycle characteristic.

CONSTITUTION: The material to be used for active material is expressed by a chemical formula $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (Me means any one of Ti, V, Mn, Fe), and in the formula, mole number of x, y is set at $0.2 < y \leq 1.3$ and $0 < x < 0.5$ in the case where Me means Ti, V, Fe, and $0 < x < 0.6$ in the case where Me means Mn, and this material for active material has the crystal structure of a hexagonal crystal group. This nonaqueous electrolyte secondary battery consists of a positive electrode having a lattice constant a0 at 2.83-2.89Å, and a lattice constant c0 at 14.15-14.31Å, which is fixed on the basis of the X-ray diffraction figure, and a negative electrode made of any one of lithium, lithium alloy, and the carbon material, in which lithium is intercalated, and the nonaqueous electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3064655

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

【添付書類】

2.6  069

刊行物 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-283076

(43) 公開日 平成5年(1993)10月29日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01M 4/58

4/02

C

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全26頁)

(21) 出願番号 特願平4-90529

(22) 出願日 平成4年(1992)4月10日

(31) 優先権主張番号 特願平4-22291

(32) 優先日 平4(1992)2月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 原口 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

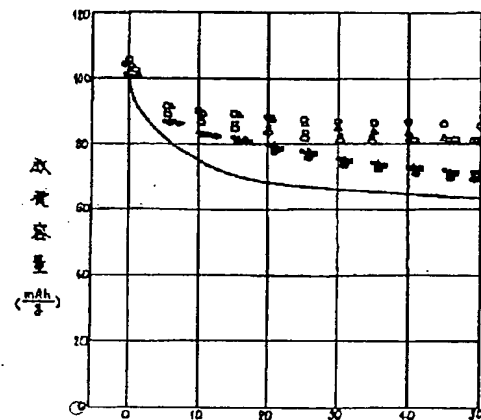
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその正極活物質の製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 活物質材料が化学式 $Li_xNi_{1-x}Me_yO$ 、(但し Me は Ti , V , Mn , Fe のいずれか) で表されるものであって、式中 x , y のモル数は $0.2 < y \leq 1.3$ 、 Me が Ti , V , Fe の場合は $0 < x < 0.5$ 、 Me が Mn の場合は $0 < x < 0.6$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a が $2.83 \sim 2.89 \text{ \AA}$ 、 c が $14.15 \sim 14.31 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成される。

【効果】 サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。



— : $LiNiO_2$ (91.2%)

○ : $Me=Mn$ ● : $Me=Mn$
 △ : $Me=Fe$ ▲ : $Me=Fe$
 □ : $Me=V$ ■ : $Me=V$
 ◇ : $Me=Ti$ ◆ : $Me=Ti$

$LiNi_{0.8}Me_{0.2}O$ $LiNi_{0.5}Me_{0.5}O$

(2)

特開平5-283076

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質材料が化学式 Li, Ni_{1-x}, Me, O_2 (但し Me は Ti, V, Mn, Fe のいずれか) で表されるものであって、式中 x, y のモル数は $0.2 < y \leq 1.3$ 、 Me が Ti, V, Fe の場合は $0 < x < 0.5$ 、 Me が Mn の場合は $0 < x < 0.6$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a が $2.83 \sim 2.89 \text{ \AA}$ 、 c が $14.15 \sim 14.31 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成された非水電解液二次電池。

【請求項2】 活物質材料が化学式 Li, Ni_{1-x}, Me, O_2 (但し Me は Ti, V, Mn, Fe のいずれか) で表されるものであって、式中 x, y のモル数は $0.2 < y < 1.0$ 、 Me が Ti, V, Fe の場合は $0 < x < 0.5$ 、 Me が Mn の場合は $0 < x < 0.6$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a が $2.83 \sim 2.88 \text{ \AA}$ 、 c が $14.15 \sim 14.31 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成された非水電解液二次電池。

【請求項3】 活物質材料が化学式 Li, Ni_{1-x}, Me, O_2 (但し Me は Ti, V, Mn, Fe のいずれか) で表されるものであって、式中 x, y のモル数は $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 Me が Ti, V, Fe の場合は $0 < x < 0.5$ 、 Me が Mn の場合は $0.01 \leq x \leq 0.4$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a が $2.83 \sim 2.89 \text{ \AA}$ 、 c が $14.15 \sim 14.31 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成された非水電解液二次電池。

【請求項4】 活物質材料が化学式 Li, Ni_{1-x}, Me, O_2 において Me が Mn において、格子定数 a が $2.87 \sim 2.89 \text{ \AA}$ 、 c が $14.15 \sim 14.25 \text{ \AA}$ であり、六方晶系のミラー指数が示す (006) 面および (101) 面の回折ピークの強度比 (006)/(101) が 0.60 以下である正極を用いることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 活物質材料が化学式 Li, Ni_{1-x}, Me, O_2 において Me が Mn において、六方晶が示す単位格子体積の大きさが $101 \sim 103 (\text{\AA}^3)$ である正極を用いることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 活物質材料が化学式 Li, Ni_{1-x}, Me, O_2 において Me が Mn で、式中 x, y のモル数が $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ で表されるものであって、 x が示す Mn の原子モル数に相当するマンガン酸

2

化物もしくは水酸化物と $1-x$ が示す Ni の原子モル数に相当する $Ni(OH)_2, NiCO_3$ 水和物、 NiO の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物と y が示す $1.1 \sim 1.3$ 倍の Li 原子モル数に相当する $LiNO_3$ 水和物、 Li_2CO_3, Li_2O の群の中から選ばれた少なくとも1種のリチウム化合物を出発物質とし、焼成処理温度 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ で酸化雰囲気中で合成することを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

10 【請求項7】 化学式 Li, Ni_{1-x}, Mn, O_2 である正極活物質の合成において用いる酸化雰囲気中が空気であることを特徴とする請求項6記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項8】 化学式 Li, Ni_{1-x}, Mn, O_2 である正極活物質の合成において用いる酸化雰囲気が酸素であることを特徴とする請求項6記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

20 【請求項9】 活物質材料が化学式 Li, Ni_{1-x}, Me, O_2 (但し Me は Ti, V, Mn, Fe のいずれか) で表されるものであって、式中 x, y のモル数は $0.2 < y \leq 1.0$ 、 Me が Ti, V の場合は $0.1 < x < 0.5$ 、 Me が Mn, Fe の場合は $0.1 < x < 0.6$ で、スピネル構造類縁の立方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a が $8.15 \sim 8.30 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成された非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池、特にリチウム複合酸化物を正極の活物質材料に用いた電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】 上記の要望を満たす正極活物質材料としてリチウムをインターカレートおよびデインターカレートすることのできる層状化合物、例えば $Li_{1-x}Ni_xO_2$ (但し $0 \leq x < 1$) (米国特許第4302518号明細書)、 Li, Ni_{1-x}, O_2 (特開平2-40861号公報) あるいは Li, Ni, Co_{1-x}, O_2 (但し $0 < x \leq 0.75, y \leq 1$) (特開昭63-299056号公報) などのリチウムと遷移金属を主体とする複合酸化物 (以下、リチウム複合酸化物と記す) が提案された。そのほ

50

(3)

特開平5-283076

3

4

か、A、M、N、O、(但しAはアルカル金属、Mは遷移金属、NはAl、In、Snの中の少なくとも1種で $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.10$) (特開昭62-90863号公報)の複合酸化物や、Li、M、N、O、(但しMは遷移金属の少なくとも1種、Nは非遷移金属の少なくとも1種で $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$)を主活物質、リチウム・銅複合酸化物を副活物質とする提案(特開平4-22066号公報)などがあった。

【0004】そしてこれらの活物質材料を用いて4V級の放電電圧をもった高エネルギー密度の二次電池の具体化開発が進められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ここでLi、Ni、O、(但し $0 \leq x < 1$) (以下、LiNiO₂と記す)は、リチウムに対し4V以上の電位を示し、正極活物質として用いると高エネルギー密度を有する二次電池が実現できる。しかし、その充放電特性は、サイクル初期で100mAh/g以上の放電容量が得られるが、サイクル数の増加にともなって充放電特性が劣化し、50サイクル数では初期容量の65%にまで低下し、良好なサイクル特性が得られないという課題があった。

【0006】このような課題に対し、上記式で表された組成のうち、遷移金属としてニッケルを用い、その一部を非遷移金属であるインジウム、アンモニウム、スズなどで置換した複合酸化物を合成し、正極活物質を改良することにより優れた電池としてのサイクル特性が得られるという提案がなされている。

【0007】しかし、上記のような元素でニッケルの一部を置換したリチウム複合酸化物は、放電電圧が低くなる傾向があり、本来要望されている高電圧、高エネルギー密度という特徴を減ずる結果となる。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明は、化学式Li、Ni、Me、O、(但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか)で表されるものであって、式中x、yのモル数は $0.2 < y \leq 1.3$ 、MeがTi、V、Feの場合は $0 < x < 0.5$ 、MeがMnの場合は $0 < x < 0.6$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数a₁が2.83~2.89Å、c₁が14.15~14.31Åである正極であり、yの範囲が $0.2 < y < 1.0$ の時、MeがTi、V、Feの場合 $0 < x < 0.5$ 、MeがMnの場合 $0 < x < 0.6$ で、また、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ の時、MeがTi、V、Feの場合 $0 < x < 0.5$ 、MeがMnの場合 $0.01 \leq x \leq 0.4$ である活物質材料を正極に用いるものである。

【0009】特に、化学式Li、Ni、Me、O、においてMeがMnであって、式中x、yのモル数が $1.0 \leq$

$y \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ で表され、格子定数a₁が2.87~2.89Å、c₁が14.15~14.25Åであり、六方晶系のミラー指数が示す(006)面および(101)面の回折ピークの強度比(006)/(101)が0.60以下、また単位格子体積の大きさが101~103(Å³)である正極活物質を用いれば、さらに良好な特性が得られる。

【0010】化学式Li、Ni、Me、O₁においてMeがMnであって、式中x、yのモル数が $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ で表される上記複合酸化物は、xが示すMnの原子モル数に相当するマンガン酸化物もしくは水酸化物と1-xが示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂、NiCO₃水和物、NiOの群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物とyが示す1.1~1.3倍のLi原子モル数に相当するLiNO₃水和物、Li₂CO₃、Li₂Oの群の中から選ばれた少なくとも1種のリチウム化合物を出発物質とし、焼成処理温度700~900℃で空気または酸素による酸化雰囲気中で合成するものである。

【0011】また、活物質材料が化学式Li、Ni、Me、O₁ (但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか)で表されるものであって、式中x、yのモル数は $0.2 < y \leq 1.0$ 、MeがTi、Vの場合は $0.1 < x < 0.5$ 、MeがMn、Feの場合は $0.1 < x < 0.6$ で、スピネル構造類縁の立方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数a₁が8.15~8.30Åである活物質材料を正極に用いたものである。

【0012】このような正極活物質材料を用いることにより、高い電池作動電圧をもち、優れたサイクル特性を示す非水電解液二次電池が得られることを見出したものである。

【0013】

【作用】六方晶系を持つLiNiO₂の骨格構造を決定する主なカチオン種、Ni(3価)はロースピンの電子構造配置を有しており、その3d準位には7個の電子が収容されている。このような酸化物の6番目と7番目の電子では電子状態が大きく異なる。すなわち7番目から一個電子が減ると3d準位を形成する大きな二つの軌道の下方軌道にフェルミレベルが下がるため、もともと部分的に電子が満たされていた上方軌道による電子伝導性が低下したり、占有軌道自身が変化することにより、スピンモーメントが変化する。この結果、結晶構造を左右する結晶場が変化し、これによる元の基本骨格の六方晶系の維持が困難になる。したがって、LiNiO₂を正極とする場合、充放電の中で酸化反応すなわち充電操作を繰り返す毎に結晶構造が徐々に劣化し、減価能が次第に低下していくことが懸念される。これが良好なサイクル特性を阻害する一つの因子と考えられる。

【0014】また、たとえばNiを用いたスピネル系酸

10

20

30

40

50

(4)

特開平5-283076

5

6

化物 LiNi_2O_4 を考えた場合、過充電時では上記理由により3d単位に6個の電子を持つ高次酸化物状態の実現が困難であるため、極めて不安定な物質で実用性が乏しい。

【0015】本発明では、3d単位が空位である遷移金属Ti（形式価電子数4価）、V（形式価電子数5価）を含むNi複合酸化物を合成することにより、これら遷移金属酸化物が形成するさらに低いエネルギー単位の空位軌道との混成化を可能とし、充電においても交換作用による安定な結晶場を得てサイクル特性を改善しようとするものである。また、3d単位に電子が3～4個のMn（形式価電子数4価～3価）、あるいは5～6個のFe（形式価電子数3価～2価）を含むNi複合酸化物を合成することにより、これら混合原子価状態が可能な遷移金属酸化物が有する部分に満たされた3d単位の二つの軌道と前記のNi（3価）の軌道とが混成化され、両金属元素の部分的に満たされたバンドの形成で電子伝導性の改善を図り、同時に充電においても交換作用による安定な結晶場を得てサイクル特性を改善しようとするものである。

【0016】従来、提案されていたAlを含む非遷移金属はd軌道が存在せず、また3d単位は満たされた4d単位が存在する。しかし、前者のような元素で置換しても軌道が異なることで混成化が困難であったり、後者のような3d単位よりもエネルギー単位の高い電子状態である元素で置換されても高い作動電圧が期待できないが、占有バンドがNiと同様3d単位に存在するTi、V、Mn、Feでは、Ni酸化物が示す電位とほぼ同様の電位を形成すると期待できる。

【0017】このようなNiの一部を種々の遷移金属元素で置換した複合酸化物は、特定の範囲内の格子定数を示す層構造の六方晶系あるいはスピネル類縁構造の立方晶系を形成することが可能であり、その合成も容易に行える。

【0018】

【実施例】以下、図面とともに本発明を具体的な実施例に沿って説明する。

【0019】（実施例1） $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_4$ （但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか）の合成に当たっては、例えば主材料として Li_2O と NiO を、置換遷移金属元素としてTi系の場合、 TiO_2 （ルチル型）、V系の場合、 V_2O_5 、Mn系の場合、 MnO_2 、Fe系の場合、 α あるいは γ 型の Fe_2O_3 を所定の組成比率になるように混合した後、錠剤に成形して850℃で20時間空气中で焼成する。これを粉砕して水洗した後、110℃で乾燥し、平均粒径4 μm の粒子を得る。

【0020】次に $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_4$ （但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか）の合成に当たっては、例えば主材料として Li_2O と NiO を、置換遷移金属元素としてTi系の場合、 TiO_2 （ルチル型）、

V系の場合、 V_2O_5 、Mn系の場合、 MnO_2 、Fe系の場合、 α あるいは γ 型の Fe_2O_3 を所定の組成比率になるように混合した後、錠剤に成形して800℃で20時間空气中で焼成する。これを粉砕して水洗した後、110℃で乾燥し、平均粒径5 μm の粒子を得る。

【0021】得られた試料のうち、 y を0.1、1.0、1.3、1.5とした時、種々の x 値に対応した組成を有する複合酸化物のX線回折図から算出した格子定数の結果を図1～図6に示す。

【0022】図1～図4からわかるように、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_4$ （但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか）で表される六方晶系の複合酸化物の格子定数は、 a_0 が2.83～2.89、 c_0 が14.15～14.31。同様に図5、図6からわかるように、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_4$ （但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか）で表される立方晶系の複合酸化物の格子定数は、 a_0 が8.15～8.30となった。

【0023】これらの正極活性物質の最適値を選択するため、試料極の電位走査を行ってカソード応答電流のピーク電流値およびピーク電流波形の半値を形成する電圧幅を検討した。なお試料電極の構成は、正極活性物質とアセチレンブラックとフッ素樹脂系結着剤が重量比で7：1.5：1.5となるように混合した正極合剤を8 cm^2 の電極に充填し、対極Li、参照極を別のLi、電解液をエチレンカーボネートとジエチレンカーボネート1：1の混合溶媒に LiPF_6 1モル/1溶解した溶液とし、走査速度は2 mV/s で3.1V～4.5Vの範囲で行った。

【0024】 y を1.0とした時の各 x 値に対応するカソード応答電流のピーク電流値を図7、図8に示す。

【0025】図7からわかるように $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_4$ （但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか）で表される六方晶系の複合酸化物はTi、V、Feの場合（ $0 < x < 0.5$ ）、Mnの場合（ $0 < x < 0.6$ ）で良好であるが、とりわけMnの場合（ $0.01 \leq x \leq 0.4$ ）で極めて良好なピーク電流値の結果となっている。一方、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_4$ （但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか）で表される立方晶系の複合酸化物は図8からわかるようにTi、Vの場合（ $0.1 < x < 0.5$ ）、Mn、Feの場合（ $0.1 < x < 0.6$ ）の時、ピーク電流値が良好であった。

【0026】次に六方晶系で良好な特性を示す x 値の範囲の中で $x=0.2$ とした時、種々の y に対するカソード応答電流のピーク電流値を図9に示す。

【0027】図9からわかるように y が0.2～1.5にかけて70mA以上の特性を示すが、特に1.0～1.3では最も良い。 y が1.5の時も良好ではあるが、反応に預らない過剰のLiが正極に残存する傾向が現れ始めるため、この場合の y 値としては1.3とするのが良いと考えられる。また y が0.1で合成された試

(5)

特開平5-283076

7

料はカソードピーク電流値は半減する結果となった。このことから y の下限値は0.2、上限値は1.3で合成するのが良好な合成条件である。

【0028】なお、図には示さなかったが、立方晶系で y が0.1で合成された試料もカソードピーク電流値は半減する結果となった。この場合も y の下限値は0.2で合成するのが良好であり、また1.0を超える $L i$ をドープすることは合成上困難である。このような結果から y は $(0.2 < y \leq 1.0)$ が最適条件の一つと考えられる。

【0029】次に電圧幅の平均値を図10、図11に示す。これらの図より電圧幅の平均値は上記 x 値の範囲に属する場合、下限上限値が3.85V~4.03Vとなり、ほぼ4V系の高電圧を有する正極活性物質として成り立つ。

【0030】以上の結果から、六方晶系の場合、 y は $(0.2 < y \leq 1.3)$ が最適合成条件でとりわけ置換遷移金属元素がMnの場合、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ がさらに良好な条件であると考えられる。また、この x 、 y の限定範囲に属す結晶の格子定数は、前記のカソードピーク電流測定の結果と合わせて a_c の範囲が2.83から2.89、 c_a が14.15から14.31となり、特に置換元素がMnの場合、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ の組成範囲に相当する a_c の範囲が2.87から2.89、 c_a が14.15から14.25となり、この領域でさらに良好な特性が得られる。

【0031】一方、立方晶系の場合、 y は $(0.2 < y \leq 1.0)$ が最適合成条件であると考えられる。また、この x 、 y の限定範囲に属す結晶の格子定数は、前記のカソードピーク電流測定の結果と合わせて a_c の範囲が8.15から8.30となり、この領域で良好な特性が得られる。

【0032】次に六方晶系で特に特性の良好であった $L i, N i_{1-x}, M e, O_x$ (但し x 、 y の範囲 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$)の製造法について説明する。

【0033】(実施例2) 六方晶系の化学式 $L i, N i_{1-x}, M e, O_x$ は空間群 $R 3 m$ に属す。結晶構造と y 値との関連は多くの研究者が検討している。例えば、置換物質をもたない純ニッケル系六方晶の菱面体セルとしてのセル体積と y 値の関係をJ. B. グッドイナフら(J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 107)は、ほぼ負の直線関係があるとしている。すなわち、 y 値の増加にともなってセル体積は減少するというものである。また、J. R. ダーナー(Solid State Ionics 44 (1990) 87)はこの結晶構造のX線回折図から同定されるミラー指数(101)面に対する(006)面の回折ピーク強度比(以下 I と記す)を算出し、先のグッドイナフらの結果と合わせて次のような結論を出している。すなわち、 I と菱

8

面体セル体積は互いに増加関数として位置づけられ、逆に I と y 値は負の関数として表される。これは、 y 値の増加にともない I が減少するものである。なお、報文中で $y=1$ における I は約0.5となっている。

【0034】このことから、回折ピーク強度比 I は、結晶構造のキャラクターを示す重要な結晶パラメーターとして位置づけられる。

【0035】本発明者らは、このような報告結果と電気化学特性に及ぼす影響、さらには合成出発物質との関連を見出すべく鋭意検討を重ねた。

【0036】例えば実施例1で述べた合成方法、すなわち主材料として $L i, O$ と $N i O$ 、添加物質として $M n O_2$ を出発物質として所定組成比になるように調整し、850℃で20時間空気雰囲気中で合成した試料の I とカソードピーク電流値の関係を図12に示す。図からわかるように、 I が増加するに伴ってカソードピーク電流値は減少し、不活性化している。 I が0.6以下では、電流値は80mA以上得られ活性状態にあることがわかる。

【0037】次に、 I と格子定数との関係について図13、図14に示す。図からわかるように、格子定数 a_c 、 c_a とも I が増加するに伴って格子定数は急激に大きくなっている。図12で得られたようなカソードピーク電流値が80mA以上得られる I が0.6以下の範囲では格子定数は、 $2.87 < a_c < 2.89$ 、 $14.15 < c_a < 14.25$ の範囲内にあり、電気化学的な活性度と結晶パラメーターが実施例1で説明した範囲と合致することがわかってきた。すなわち、合成した複合酸化物が回折ピーク強度比(006)/(101) < 0.6を満たすような試料であれば、電気化学的に活性でしかも格子定数 $2.87 < a_c < 2.89$ 、 $14.15 < c_a < 14.25$ の範囲であるという情報が得られる。格子定数 a_c 、 c_a の下限値については、 a_c が2.87以下、 c_a が14.15以下を示す試料を実験上合成して得ることができなかったため、この事実に基づいて決定した。なお、 I が0.6の時の y 値は化学分析の結果、1.02であることがわかった。

【0038】次に、六方晶の単位格子体積と I 値との関係について図15に示す。単位格子体積の計算は格子定数に基づいて算出した。この結果、101~103(\AA^3)の範囲で I 値が0.6以下を示し、電気化学的に活性であることが期待できる。

【0039】なお、格子体積が101以下の試料については、実験的に合成できなかった。

(実施例3) このような結晶パラメーターを有する正極活性物質を合成する製造方法について具体的に説明する。合成出発材料となるリチウム化合物は、 $L i, O$ 、 $L i_2 O_2$ 、 $L i_2 C O_3$ 、 $L i_2 S O_4$ 、 $L i N O_3$ 水和物、 $L i I$ 、 $L i (O H)$ 水和物などが挙げられ、ニッケル化合物は、 $N i O$ 、 $N i (N O_3)_2$ 、 $N i C O_3$ 水和物、 N

10

【0042】（実施例4）化学式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ の x, y が $x=0.01, y=1.0$ を基本組成とする

【表1】

【0045】(表2)は、上記x、yが示す量論量の 30 合成例である。
1. 1倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0046】
論量のN原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の [表2]

【表2】

【0047】(表3)は、上記x、yが示す量論量の合成例である。
1. 3倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量【0048】
論量のN原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の 50 【表3】

【表3】

(7)

特開平5-283076

11

12

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8898	14.2442	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8896	14.2443	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8897	14.2443	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8890	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2448	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8883	14.2445	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

【0049】(表4)は、上記x, yが示す量論量の合成例である。

1. 5倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の【0050】
【表4】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8898	14.2442	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8896	14.2443	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8896	14.2443	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8891	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8890	14.2447	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8881	14.2446	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2445	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

【0051】以上の結果から、添加すべきリチウム化合物は量論比の場合、I値が0.60以上となり良好な特性が期待できないが、量論比の1.1~1.5倍加えると、I値は0.6以下となり良好な特性が期待できる。

【0052】Liを量論比以上添加しなければならない理由の詳細は、現在まだ不明であるが、Liの熱拡散のしやすさに起因するものと推察している。1.1倍から1.3倍の範囲では、結晶性が発達過程にあり、Liの固相内への固溶が起こっていると考えられる。しかし、1.3倍以上ではほとんど変化が認められず、Liの固相内への固溶が起こりにくくなってきている。また、1.3倍以上のリチウム化合物を添加した場合、極板構成時に反応に預らなかつた余剰のリチウム化合物が残存し、正極集電体に腐食作用をもたらすので不具合である。また、例えばLi₂OとNiOを出発物質とした場合、Li量論比に対して等倍、1.1、1.3、1.5

倍とした時のy値を分析した結果、それぞれ0.93、0.99、1.08、1.08となり、量論量に対して過剰のLi化合物添加が必要である。

【0053】このような実験結果および製造時の品質管理の観点から、添加すべきリチウム化合物は量論比に対して1.1~1.3倍とすることが望ましい。

【0054】(実施例5)化学式Li_xNi_{1-y}Mn_yO₂のx, yがx=0.4, y=1.0を基本組成とする活物質の合成法を説明する。

【0055】(表5)は、上記x, yが示す量論量のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の合成例である。なお、他の合成条件は実施例4と同一とする。

【0056】

【表5】

(8)

特開平5-283076

13

14

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8930	14.2551	0.61
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8931	14.2553	0.61
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8930	14.2554	0.61
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8932	14.2548	0.61
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8933	14.2548	0.61
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8932	14.2546	0.61
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8931	14.2553	0.62
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8933	14.2555	0.61
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8932	14.2554	0.61

【0057】(表6)は、上記x、yが示す量論量の合成例である。

1. 1倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の【0058】

【表6】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8889	14.2440	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8885	14.2442	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8881	14.2442	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8878	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8875	14.2448	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8870	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2443	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8892	14.2445	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8894	14.2445	0.59

【0059】(表7)は、上記x、yが示す量論量の合成例である。

1. 3倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の【0060】

【表7】

(9)

特開平5-283076

15

16

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8887	14.2439	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8880	14.2445	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8877	14.2442	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8878	14.2446	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8874	14.2447	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8869	14.2346	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2443	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2444	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

【0061】(表8)は、上記x, yが示す量論量の 合成例である。

1. 5倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに最 量論のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の

【0062】

【表8】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8887	14.2438	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8877	14.2442	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8877	14.2441	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8877	14.2446	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8874	14.2446	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8869	14.2345	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8890	14.2443	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8892	14.2443	0.58

【0063】以上の結果から、先の実施例4と同様、添加すべきリチウム化合物は量論比に対して1.1~1.3倍が望ましい。

【0064】(実施例6)化学式Li_{1+x}Ni_{1-y}Mn_{1-z}O₃のx, yがx=0.01, y=1.3を基本組成とする活物質の合成法を説明する。

【0065】(表9)は、上記x, yが示す量論量のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の合成例である。なお、他の合成条件は実施例5と同一とする。

【0066】

【表9】

(10)

特開平5-283076

17

18

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	l
Li_2O	NiO	2.8791	14.1995	0.59
Li_2O	$Ni(OH)_2$	2.8791	14.1990	0.60
Li_2O	$NiCO_3$ 水和物	2.8793	14.1992	0.59
$LiNO_3$ 水和物	NiO	2.8792	14.1993	0.60
$LiNO_3$ 水和物	$Ni(OH)_2$	2.8793	14.1992	0.59
$LiNO_3$ 水和物	$NiCO_3$ 水和物	2.8794	14.1991	0.60
Li_2CO_3	NiO	2.8792	14.1992	0.59
Li_2CO_3	$Ni(OH)_2$	2.8792	14.1994	0.61
Li_2CO_3	$NiCO_3$ 水和物	2.8792	14.1992	0.60

【0067】(表10)は、上記x、yが示す量論量の合成例である。

1. 1倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0068】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の 【表10】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	l
Li_2O	NiO	2.8744	14.1955	0.57
Li_2O	$Ni(OH)_2$	2.8735	14.1953	0.59
Li_2O	$NiCO_3$ 水和物	2.8736	14.1950	0.59
$LiNO_3$ 水和物	NiO	2.8741	14.1952	0.59
$LiNO_3$ 水和物	$Ni(OH)_2$	2.8742	14.1955	0.57
$LiNO_3$ 水和物	$NiCO_3$ 水和物	2.8742	14.1951	0.59
Li_2CO_3	NiO	2.8743	14.1952	0.59
Li_2CO_3	$Ni(OH)_2$	2.8743	14.1952	0.58
Li_2CO_3	$NiCO_3$ 水和物	2.8744	14.1952	0.58

【0069】(表11)は、上記x、yが示す量論量の合成例である。

1. 3倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0070】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の 【表11】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	l
Li_2O	NiO	2.8732	14.1952	0.57
Li_2O	$Ni(OH)_2$	2.8735	14.1951	0.58
Li_2O	$NiCO_3$ 水和物	2.8734	14.1952	0.59
$LiNO_3$ 水和物	NiO	2.8739	14.1951	0.58
$LiNO_3$ 水和物	$Ni(OH)_2$	2.8741	14.1954	0.57
$LiNO_3$ 水和物	$NiCO_3$ 水和物	2.8742	14.1951	0.58
Li_2CO_3	NiO	2.8743	14.1952	0.58
Li_2CO_3	$Ni(OH)_2$	2.8742	14.1951	0.59
Li_2CO_3	$NiCO_3$ 水和物	2.8741	14.1952	0.58

(11)

特開平5-283076

19

20

【0071】(表12)は、上記x, yが示す量論量の
1. 5倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量
論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の

合成例である。

【0072】

【表12】

Li化合物	Ni化合物	格子定数a ₀	c ₀	I
Li ₂ O	NiO	2.8732	14.1952	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8735	14.1951	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8734	14.1952	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8737	14.1951	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8741	14.1953	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8742	14.1951	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8742	14.1952	0.58
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8742	14.1950	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8741	14.1952	0.58

【0073】以上の結果から、y=1. 3の場合は、添加すべきリチウム化合物は量論比でも良好であるが、好ましくは1. 1~1. 3倍が望ましい。

【0074】(実施例7)化学式Li₁Ni₁...Mn₂O₇のx, yがx=0. 4, y=1. 3を基本組成とする物質の合成法を説明する。

【0075】(表13)は、上記x, yが示す量論量のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の合成例である。なお、他の合成条件は実施例5と同一とする。

【0076】

【表13】

Li化合物	Ni化合物	格子定数a ₀	c ₀	I
Li ₂ O	NiO	2.8800	14.2003	0.59
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8799	14.1996	0.60
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8799	14.1999	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8800	14.1998	0.60
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8801	14.2001	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8802	14.2001	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8802	14.1997	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8804	14.1997	0.60
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8804	14.1996	0.59

【0077】(表14)は、上記x, yが示す量論量の
1. 1倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量
論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の

合成例である。

【0078】

【表14】

(12)

特開平5-283076

21

22

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1992	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8761	14.1990	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8768	14.1989	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8761	14.1992	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1990	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8763	14.1991	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1990	0.59

【0079】(表15)は、上記x、yが示す量論量の合成例である。

1. 3倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量【0080】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の【表15】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1990	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1990	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8765	14.1988	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8760	14.1989	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8780	14.1989	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8762	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1990	0.59

【0081】(表16)は、上記x、yが示す量論量の合成例である。

1. 5倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量【0082】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の【表16】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1989	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8759	14.1988	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8765	14.1988	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8760	14.1989	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1989	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.58
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.57
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1989	0.58

【0083】以上の結果から、先の実施例6と同様、添 50 加すべきリチウム化合物は量論比通りでも良いが、好ま

23

しくは1.1~1.3倍が望ましい。

【0084】以上の実施例で説明したように、化学式 $L_1Ni_{1-x}Mn_xO_2$ の合成にあたっては、式中の x 、 y のモル数が $0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ であって、 x が示すMnの原子モル数に相当する二酸化マンガンと $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するニッケル化合物、 NiO 、 $Ni(OH)_2$ 、 $NiCO_3$ の中から少なくとも1種と、 y が示す $1.1 \sim 1.3$ 倍のLi原子モル数に相当するリチウム化合物、 Li_2O 、 $LiNO_3$ 、 Li_2CO_3 の中から少なくとも1種を空气中で850℃、20時間焼成すれば、格子定数 a_0 が2.87~2.89Å、 c_0 が14.15~14.25Åとなり、 I 値が0.6以下の結晶パラメータが得られる。

【0085】上記リチウムあるいはニッケル化合物の群で2もしくは3種を組み合わせることで合成出発材料としても良い。なお、実施例4~7では示さなかったが、リチウム化合物として Li_2SO_4 、ニッケル化合物として $Ni(C_2H_3O_2)_2$ 、水和物を用いても前記出発物質と同様の結果が得られる。

【0086】しかし、前者では硫黄ガスの発生が、後者では熱的に不安定である理由から製造上あるいは品質の安定した正極材料を得るという観点からは必ずしも良いとはいえない。

【0087】また焼成温度が本実施例では850℃としているが、700℃以下では結晶の半値幅が大きく結晶化度が低くなるため、充放電時における活物質の結晶構造劣化が起こりやすい。これが電池のサイクル特性に悪影響をもたらす。また、低温領域ではLiの固相内への拡散が制限される傾向があるため、Liドープ量も十分制御できない。

【0088】逆に900℃以上では、結晶構造上の問題点は少ないが、800℃付近で結晶成長が安定化してくるので、あまり高温にする意味はない。従って焼成温度は、700~900℃の範囲以内で処理することが望ましい。

【0089】また、焼成は酸化雰囲気で行うことが重要である。酸素不足では、Liイオンをトラップする場が減るため結晶へのLiドープ量が減少し、結果として I 値が大きくなる傾向が現れる。このような状態では、電気化学的に活性な活物質が得られにくくなる。従って、酸素不足の回避できる雰囲気中で焼成処理を行う必要があり、空気もしくは酸素雰囲気中で合成することが望ましい。

【0090】（実施例8）次に得られた正極活物質を電池に用いた際のサイクル特性を評価するため円筒形電池を試作して検討した。

【0091】上記の正極活物質100重量部、アセチレンブラック4重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合して正極合剤とし、カルボキシメチルセルローズ水溶液に懸濁させてペースト状にし

(13)

特開平5-283076

24

た。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0092】負極は、コークスを焼成した炭素材100重量部に、フッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルローズ水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して負極板とした。

【0093】図16にこれらの極板を用いて構成した円筒形電池の縦断面図を示す。電池の構成は筒状の正、負極板それぞれにリードを取りつけ、ポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻き状に巻回し、電池ケース内に収納した。電解液にはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解したものをを用い、これを所定量注入し封口したものを試験電池とした。

【0094】この図16において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁バックグを、4は極板群であり、正極板および負極板がセパレータを介して渦巻き状に巻回されてケース内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0095】これらの試験電池を充放電電流100mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を50サイクルまで常温で行った。

【0096】正極活物質のうち、 y が1.0、 x が0.2に相当する正極材料を用いた場合の単位重量当りの放電容量とサイクル数との関係を図17に示す。比較のため $y=1.0$ 、 $x=0$ に相当する試料($LiNiO_2$)の結果を図中に実線で示した。

【0097】図17からわかるように、Niの一部をTi、V、Mn、Feのいずれかの元素で置換した正極活物質は、六方晶系、立方晶系のいずれであっても初期サイクルから $LiNiO_2$ より放電容量が良好で、その後のサイクル特性でも良好な結果となった。なお、ここでは示さなかったが、先に述べた $LiNi_{1-x}Me_xO_2$ (Me はTi、V、Mn、Feのいずれか)で表される六方晶系の複合酸化物で式中 x 、 y のモル数が $0.2 < y \leq 1.3$ 、Ti、V、Feの場合($0 < x < 0.5$)、Mnの場合($0 < x < 0.6$)、同様に $LiNi_{1-x}Me_xO_2$ (Me はTi、V、Mn、Feのいずれか)で表される立方晶系の複合酸化物で式中 x 、 y のモル数が $0.2 < y \leq 1.0$ 、Ti、Vの場合($0.1 < x < 0.5$)、Mn、Feの場合($0.1 < x < 0.6$)に限定した正極活物質を用いても同様の結果が得られた。

【0098】

50

25

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によれば正極活性物質材料に $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ (MeはTi, V, Mn, Feのいずれか)であり、式中 y が $0.2 < y \leq 1.3$ 、MeがTi, V, Feの場合の x が $(0 < x < 0.5)$ 、Mnの場合の x が $0 < x < 0.6$ で、好ましくは y が $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ もしくは $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ (MeはTi, V, Mn, Feのいずれか)で、式中の y が $0.2 < y \leq 1.0$ 、MeがTi, Vの場合の x が $0.1 < x < 0.5$ 、Mn, Feの場合 $0.1 < x < 0.6$ を用いることにより、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ でMeがTi, Vの六方晶系の格子定数を示す図 ($y=0.1, 1.0$ の場合)

【図2】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ でMeがTi, Vの六方晶系の格子定数を示す図 ($y=1.3, 1.5$ の場合)

【図3】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ でMeがMn, Feの六方晶系の格子定数を示す図 ($y=0.1, 1.0$ の場合)

【図4】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ でMeがMn, Feの六方晶系の格子定数を示す図 ($y=1.3, 1.5$ の場合)

【図5】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ でMeがTi, Vの立方晶系の格子定数を示す図 ($y=0.1, 1.0$ の場合)

【図6】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ でMeがMn, Feの立方晶系の格子定数を示す図 ($y=0.1, 1.0$ の場合)

(14)

特開平5-283076

26

【図7】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ のカソード電流ピーク値を示す図

【図8】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ のカソード電流ピーク値を示す図

【図9】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ のカソード電流ピーク値を示す図

【図10】カソードピーク電流の電圧幅の平均値を表す図

【図11】カソードピーク電流の電圧幅の平均値を表す図

【図12】カソードピーク電流と回折ピーク強度比 $I((006)/(101))$ の関係を示す図

【図13】格子定数 c と回折ピーク強度比 $I((006)/(101))$ の関係を示す図

【図14】格子定数 a と回折ピーク強度比 $I((006)/(101))$ の関係を示す図

【図15】六方晶の単位格子体積と回折ピーク強度比 $I((006)/(101))$ の関係を示す図

【図16】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面

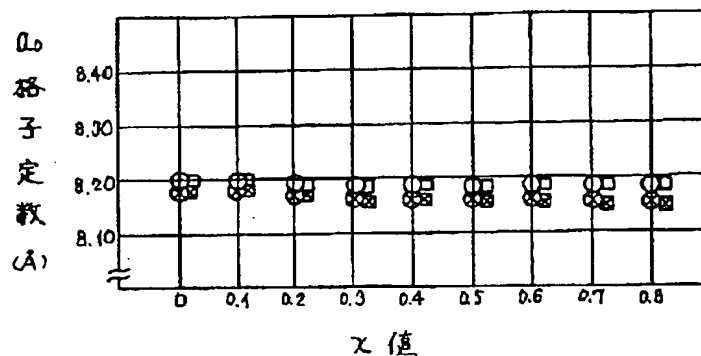
20 図

【図17】放電容量とサイクル特性の関連を示す図

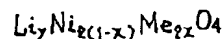
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

【図5】



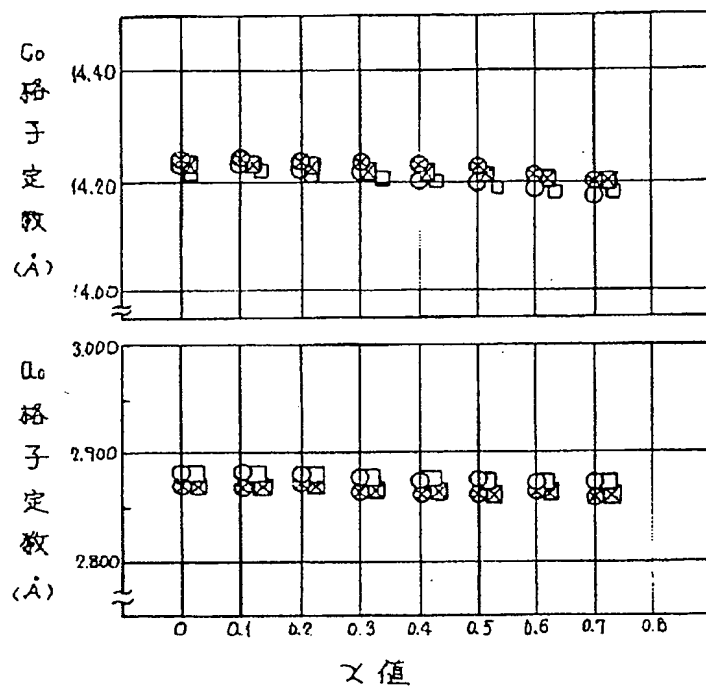
○: Me=V } $y=1$
 □: Me=Ti }
 ⊗: Me=V } $y=0.1$
 ⊠: Me=Ti }



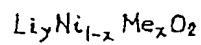
(15)

特開平5-283076

【図1】

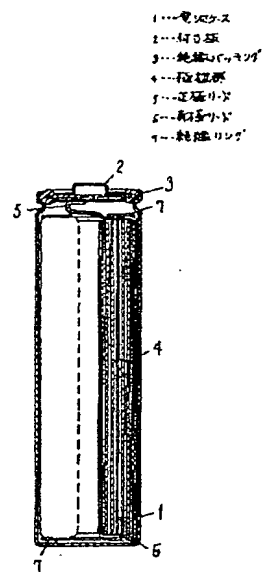


⊗ : Me = V } $y = 0.1$
 ⊠ : Me = Ti } $y = 0.1$



○ : Me = V } $y = 1.0$
 □ : Me = Ti } $y = 1.0$

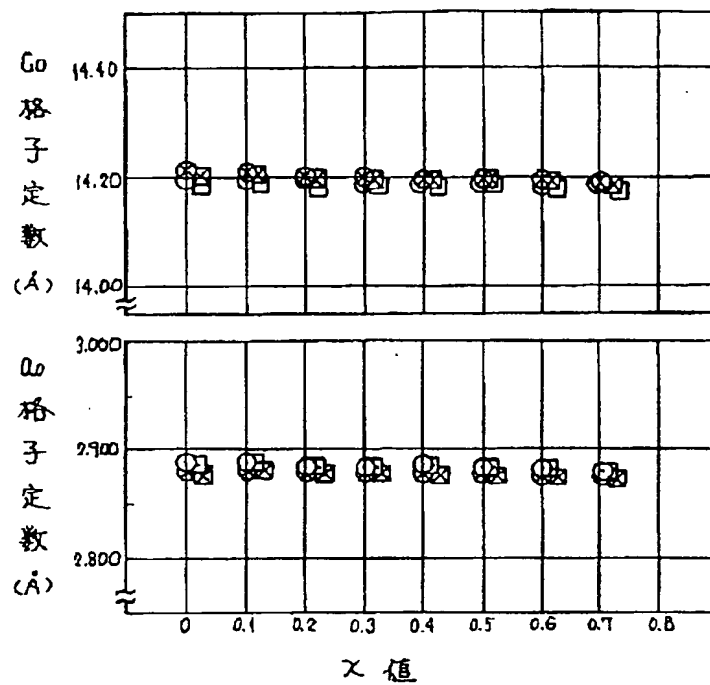
【図16】



(16)

特開平5-283076

[図2]



$\otimes : \text{Me} = \text{V}$
 $\boxtimes : \text{Me} = \text{Ti}$

$y = 1.3$

$\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

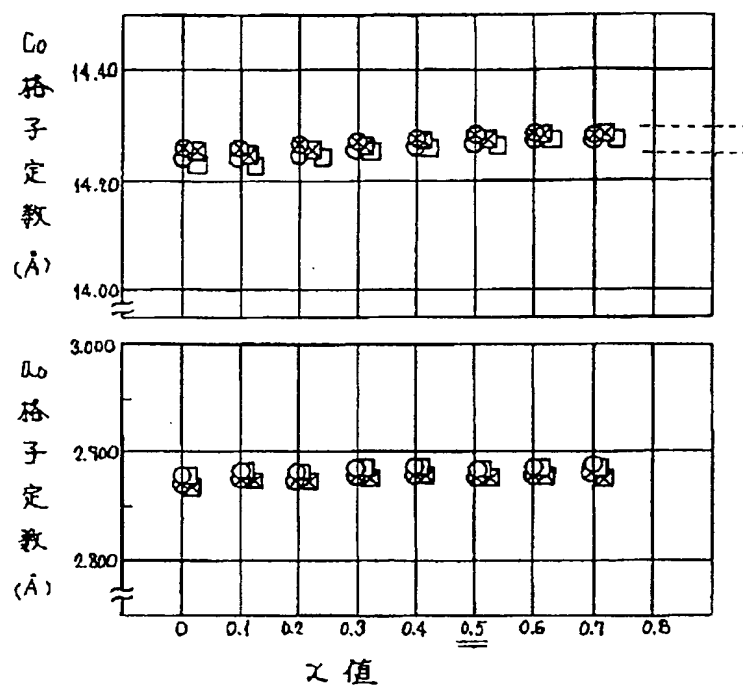
$\odot : \text{Me} = \text{V}$
 $\square : \text{Me} = \text{Ti}$

$y = 1.5$

(17)

特開平5-283076

【図3】



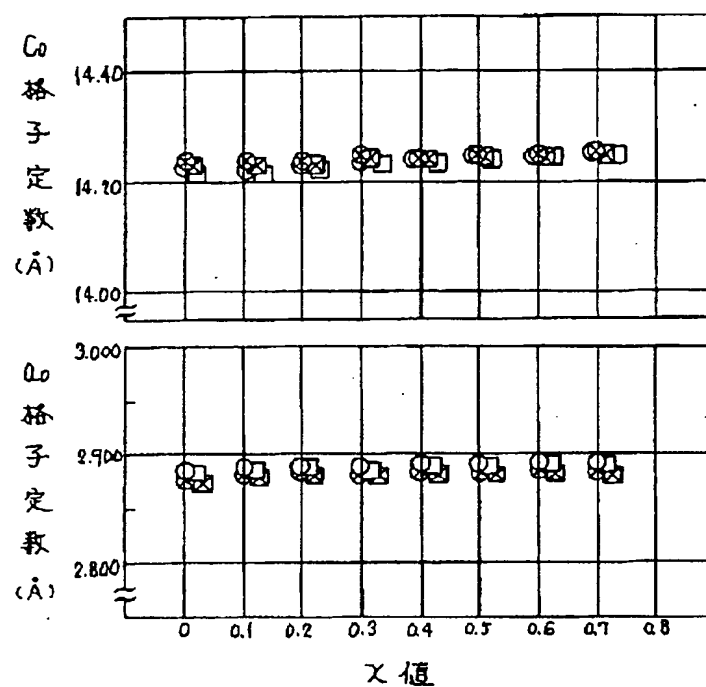
\odot : $\text{Me}=\text{Fe}$ } $y=0.1$ $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$
 \boxtimes : $\text{Me}=\text{Mn}$ }

\circ : $\text{Me}=\text{Fe}$ } $y=1.0$
 \square : $\text{Me}=\text{Mn}$ }

(18)

特開平5-283076

【図4】



\odot : $\text{Me} = \text{Fe}$
 \boxtimes : $\text{Me} = \text{Mn}$

$y=1.3$

$\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

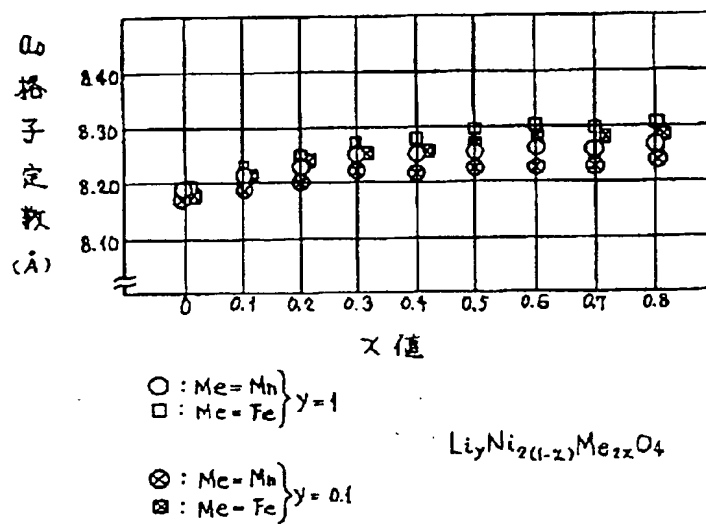
\circ : $\text{Me} = \text{Fe}$
 \square : $\text{Me} = \text{Mn}$

$y=1.5$

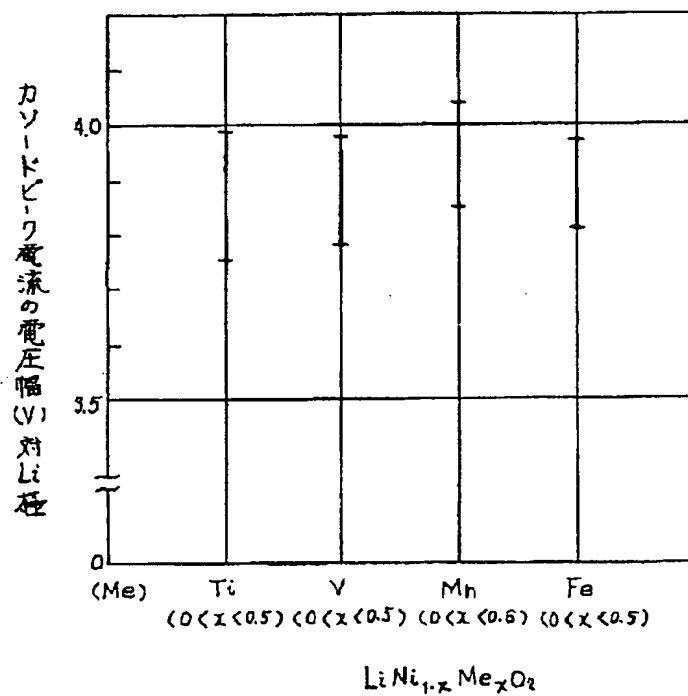
(19)

特開平5-283076

【図6】



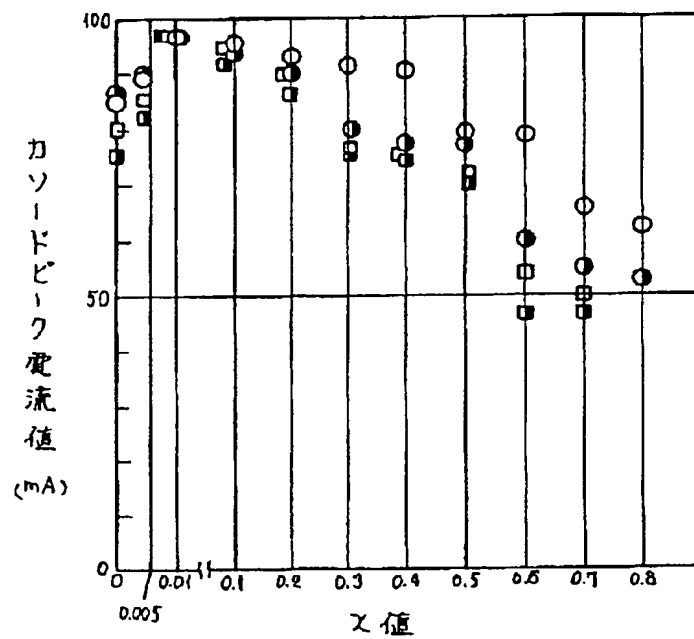
【図10】



(20)

特開平5-283076

〔図7〕



○ : Me = Mn
 ● : Me = Fe
 □ : Me = V
 ■ : Me = Ti

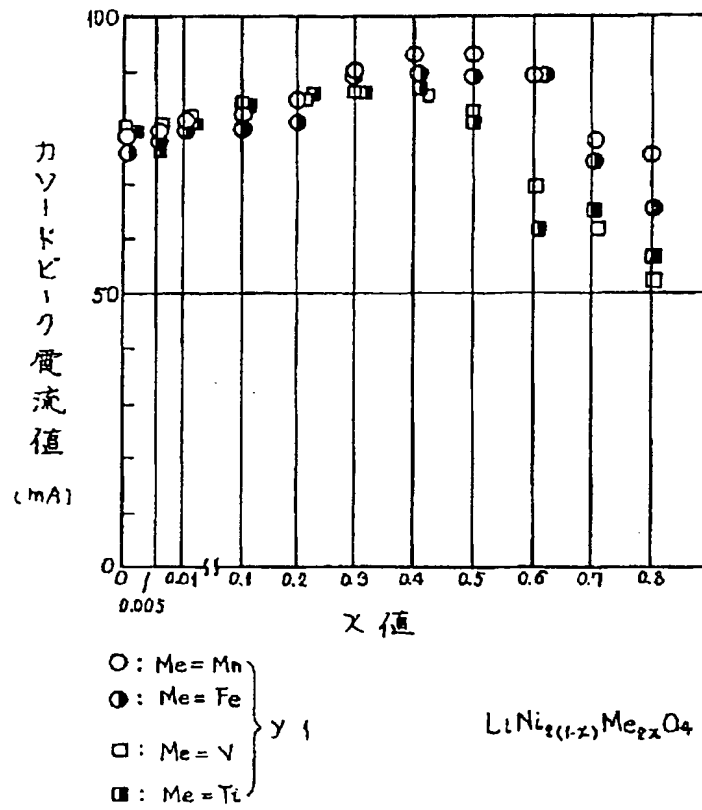
$y=1$

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

(21)

特開平5-283076

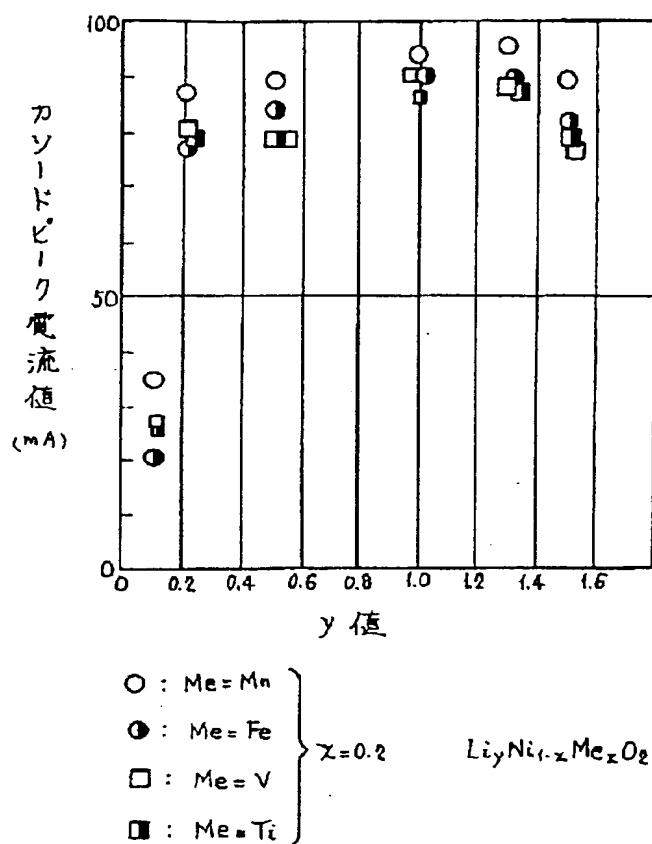
【図8】



(22)

特開平5-283076

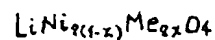
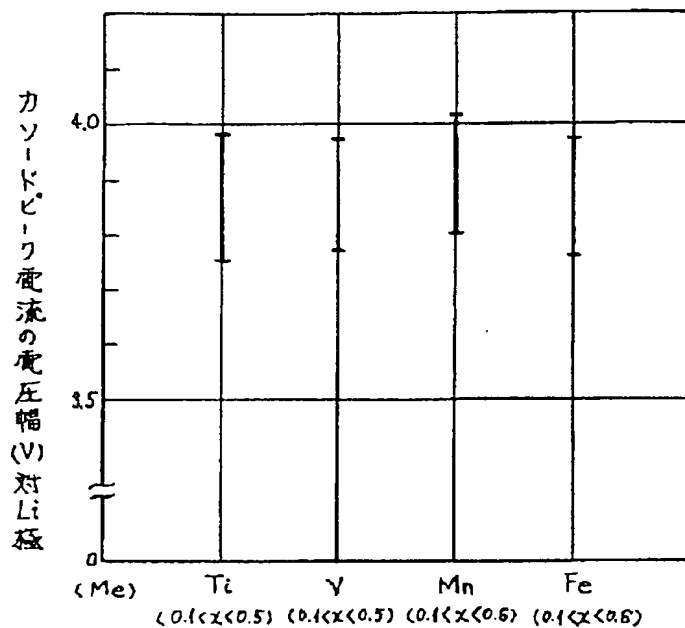
【図9】



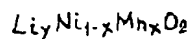
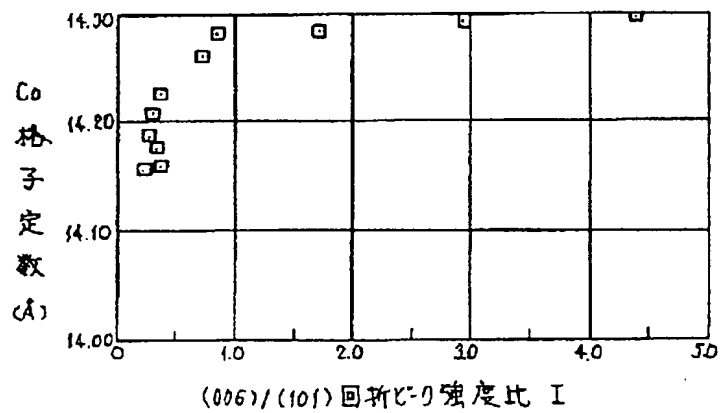
(23)

特開平5-283076

【図11】



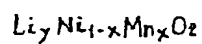
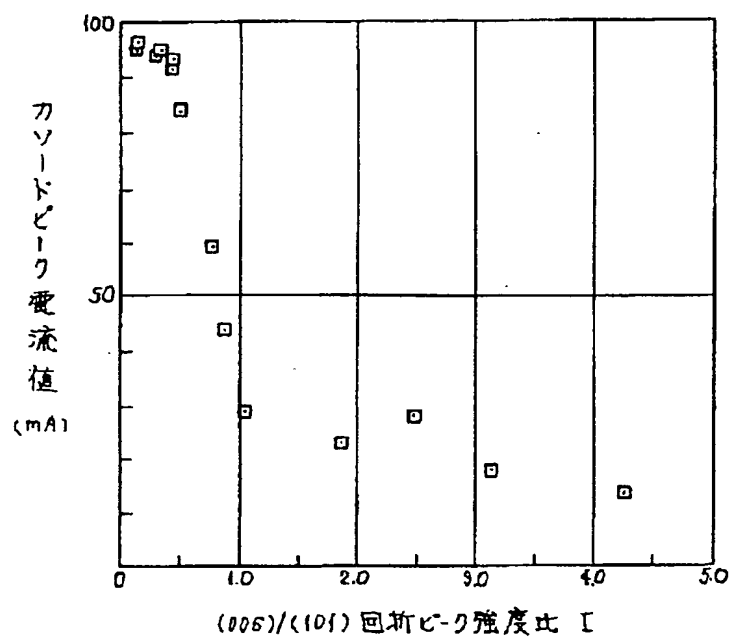
【図13】



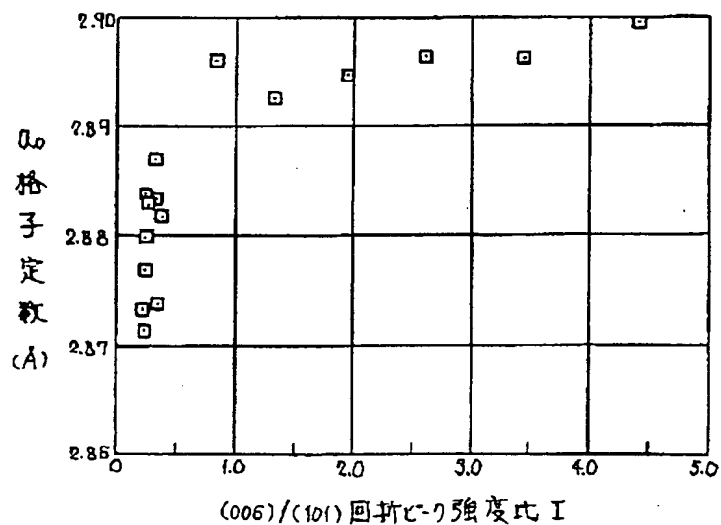
(24)

特開平5-283076

【図12】



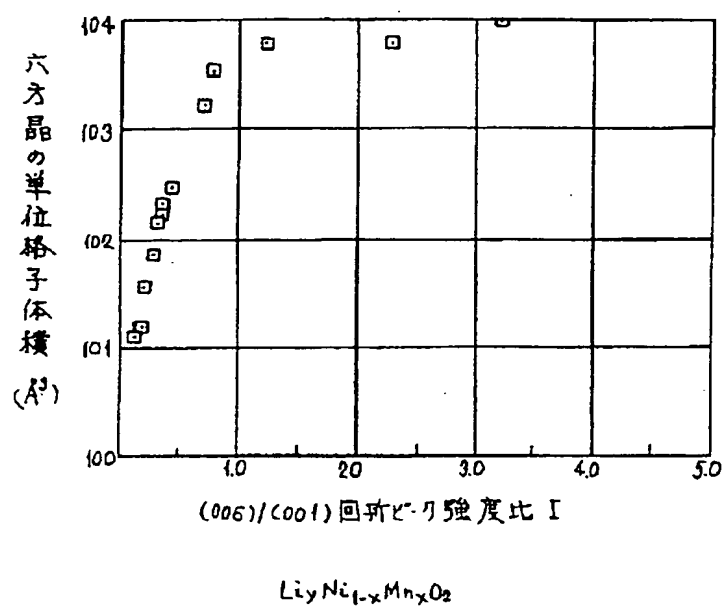
【図14】



(25)

特開平5-283076

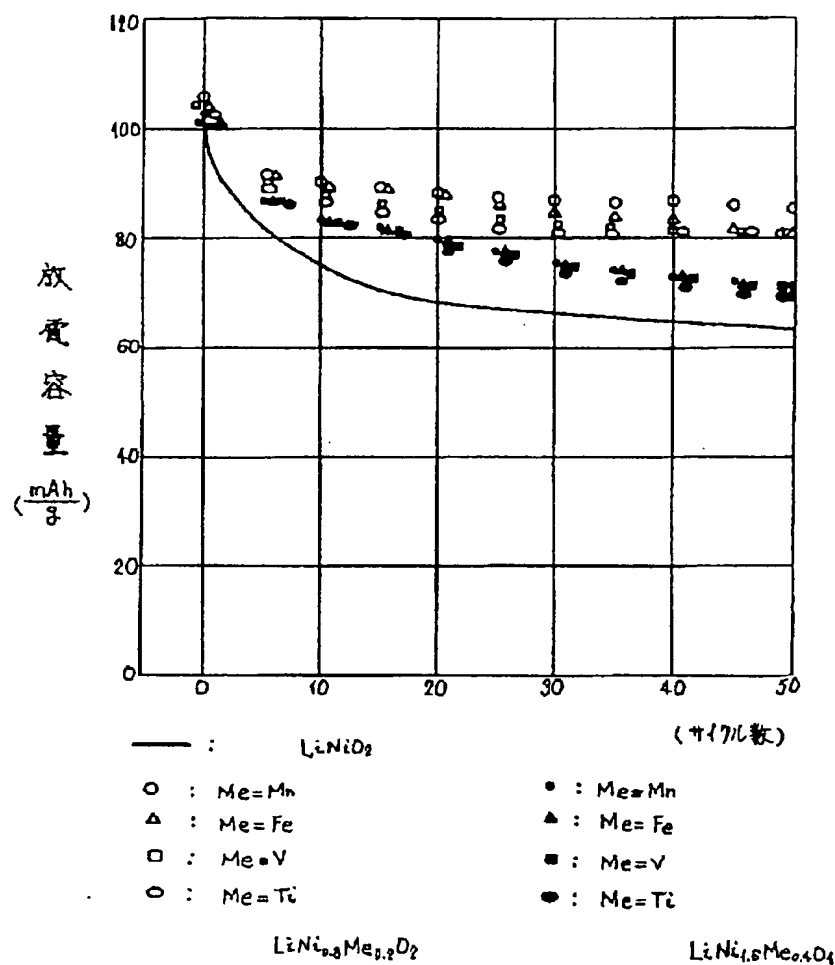
【図15】



(26)

特開平5-283076

【図17】



フロントページの続き

(72) 発明者 岡村 一広

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内